

Anwendung der Langmuir-Blodgett-Technik auf Polyoxometallate: auf dem Weg zu neuartigen magnetischen Filmen**

Miguel Clemente-León,* Christophe Mingotaud,*
Béatrice Agricole, Carlos J. Gómez-García,
Eugenio Coronado* und Pierre Delhaès

Lösliche Metalloxidcluster (Polyoxometallate) stoßen in den Materialwissenschaften wegen ihrer vielfältigen chemischen, strukturellen und elektronischen Eigenschaften zunehmend auf Interesse.^[1] So werden sie als anorganische Komponente von leitfähigen Radikalsalzen verwendet, die auf organischen Donoren vom Tetrathiafulvalentyp basieren, wobei man sich die Fähigkeit dieser Polyoxoanionen zunutze macht, als Elektronenacceptor fungieren und in ihren Strukturen magnetische Übergangsmetallzentren aufnehmen zu können. In diesem Zusammenhang ist die Herstellung von molekularen organisch-anorganischen Kompositen von Interesse, in denen nebeneinander die lokalisierten magnetischen Momente des Polyoxometallats und die beweglichen Leitungselektronen des organischen Netzwerks vorliegen.^[2–5] Weitere Eigenschaften dieser Materialien wie elektrochromes^[6] und elektrokatalytisches Verhalten wurden zur Herstellung leitfähiger, katalytisch aktiver Elektroden genutzt, die auf leitfähigen Polymeren wie Polypyrrol,^[7] Polyanilin,^[8, 9] Polythiophen^[10] und Poly(3-methylthiophen)^[11, 12] basieren. Vor kurzem konnte durch Verwendung von Poly(*N*-methylpyrrol) mit Fe³⁺-haltigen Polyoxometallaten eine empfindliche Elektrode zur Detektion von Nitrit entwickelt werden.^[13]

Wir zeigen hier, daß organisch-anorganische Filme, die gut organisierte Schichten von Polyoxoanionen enthalten, mit der Langmuir-Blodgett(LB)-Technik hergestellt werden können. Die Entwicklung neuartiger Komposite dieser Art kann ein wichtiger Schritt zur Herstellung neuer supramolekularer Verbände mit hohen Ordnungsgraden und daher mit verbesserten physikalischen Eigenschaften sein.

Zur Herstellung der LB-Filme verwendeten wir die chemisch inerten Polyoxometallate vom Keggin-Typ $[X^{n+}W_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$ ($X^{n+} = 2(H^+), P^V, Si^IV, B^{III}, Co^{II}$). Diese Anionen haben alle dieselbe Struktur (Abb. 1), ihre Ladungen betragen aber, je nach Art von X, zwischen –3 und –6. Eine Monoschicht eines kationischen Tensids (Dimethyldioctadecylammonium (DODA), Abb. 1) wurde als Templat für die Adsorption der Polyoxometallate verwendet. DODA-Monoschichten auf Wasser oder Natriumchloridlösungen haben eine schlechte Tensid-dichte an der Gas-Wasser-Grenzfläche, was erklärt, warum man mit diesen Monoschichten keine gut geordneten LB-Filme herstellen kann, die mehr als eine Schicht aufweisen.^[14] Dies liegt eindeutig an der starken Abstoßung der polaren Kopfgruppen in der Monoschicht und an den starken Wechselwirkungen die-

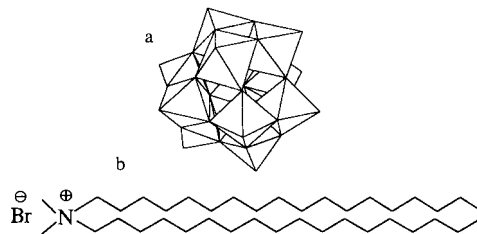


Abb. 1. a) Die verwendete Keggin-Anionen in Polyederdarstellung, b) Formel von DODA.

ser Kopfgruppen mit der Wasseroberfläche. Im Gegensatz dazu bilden sich aus DODA-Monoschichten auf Lösungen, die Keggin-Ionen enthalten, geordnete Multischichten, wenn die Anionenkonzentration zwischen 10^{-5} und 10^{-4} M beträgt. So konnten aus einer 10^{-6} M Lösung von $H_3PW_{12}O_{40}$ DODA-Monoschichten effizient auf hydrophile feste Träger abgelagert werden, wobei das maximale Transferverhältnis bei einem Oberflächendruck von 30 mN m^{-1} und einer Eintauchgeschwindigkeit von 0.5 cm min^{-1} zwischen 0.9 und 1 lag. Senkte man den für die Übertragung eingestellten Oberflächendruck oder erhöhte man die Eintauchgeschwindigkeit über 3 cm min^{-1} , führte dies zu einer Abnahme des Transferverhältnisses. Dies gilt generell für alle untersuchten Polyanionen, die zu Y-artigen Ablagerungen und optisch defektfreien LB-Filmen führen, die als DODA/ $XW_{12}O_{40}$ bezeichnet werden.^[15]

Die Bestimmung des linearen Dichroismus im Infraroten sowie Röntgenbeugungsexperimente belegen, daß die so erhaltenen Filme gut geordnete lamellare Strukturen aufweisen und daß innerhalb der LB-Filme in Monoschichten angeordnete Heteropolyoxometallate vorliegen. Das IR-Spektrum von DODA/ $SiW_{12}O_{40}$ -LB-Filmen ist in Abbildung 2 gezeigt. Neben

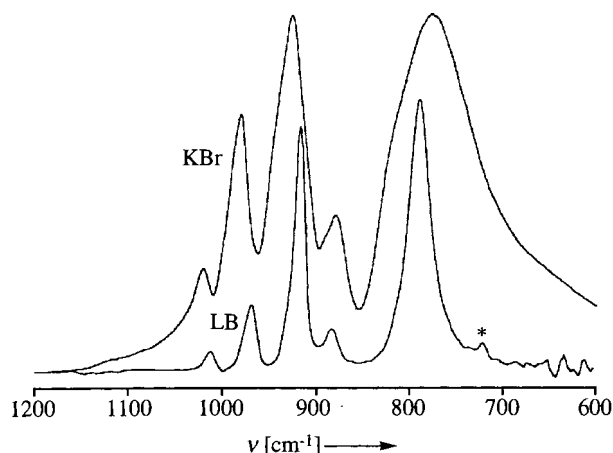


Abb. 2. IR-Spektren von $H_4[SiW_{12}O_{40}]$ (KBr-Preßling) und eines DODA/ $SiW_{12}O_{40}$ -LB-Films (20 Schichten, auf Zinkselenid aufgebracht). Die Absorption ist in willkürlichen Einheiten dargestellt. Das Sternchen markiert eine Bande von CH_2 -Deformationsschwingungen von DODA.

den Banden bei 2920, 2851 und 1467 cm^{-1} , die von C-H-Schwingungen der DODA-Alkylketten herrühren, sind auch starke Banden unterhalb 1200 cm^{-1} vorhanden, die von Schwingungen der Polyoxoanionen stammen. Diese sind viel schmäler und im Vergleich mit den Banden in Spektren von KBr-Preßlingen der reinen Polyoxoanionen generell leicht verschoben. Dies könnte an der geringeren Hydratisierung der Keggin-Ionen in den Multischichten oder/und an der Ordnung der Polyanionen im LB-Film liegen. Tatsächlich fehlen in den

[*] Dr. C. Mingotaud, Dr. B. Agricole, Dr. P. Delhaès
Centre de Recherche Paul Pascal – CNRS
Avenue A. Schweitzer, F-33600 Pessac (Frankreich)
Telefax: Int. + 556845600
E-mail: mingotaud@axpp.crpp.u-bordeaux.fr

Prof. Dr. E. Coronado, M. Clemente-León, Dr. C. J. Gómez-García
Dept. Química Inorgánica, Univ. de Valencia
Dr. Moliner 50, E-46100 Burjassot (Spanien)
Telefax: Int. + 6/3864322
E-mail: eugenio.coronado@uv.es

[**] Diese Arbeit wurde von der Europäischen Union (Verbundprojekt über neue molekulare Leiter), dem Ministerio de Educación y Ciencia (CICYT) und der Generalitat de Catalunya (CIRIT) (Nr. QFN 93-4510) sowie der Caja de Ahorros del Mediterráneo unterstützt. M. C. L. dankt der Generalitat Valenciana für ein Postdoc-Stipendium.

LB-Filmen die starken Banden zwischen 3300 und 3500 cm^{-1} sowie zwischen 1600 und 1650 cm^{-1} , die den Streck- bzw. Biegeschwingungen von Wasser zuzuordnen wären. Demzufolge sind die Anionen in den Multischichten weitestgehend dehydratisiert. Darüber hinaus hängt die Verschiebung der Banden sicherlich mit der geordneten Struktur und besonders mit der Gegenwart von positiv geladenen DODA-Ionen im Film zusammen. Verschiebungen der IR-Banden von Keggin-Ionen, die denen der LB-Filme ähneln, sind von Rocchiccioli-Deltcheff et al.^[16] bei einigen Keggin-Salzen beobachtet worden, die Tetraalkylammonium-Gegenionen enthielten. Folgt man der Interpretation der Frequenzverschiebung dieser Autoren, so weisen unsere Ergebnisse darauf hin, daß die Anion-Anion-Abstände innerhalb der LB-Filme so groß sind, daß Wechselwirkungen zwischen Anionen vernachlässigt werden können. Ein weiteres erstaunliches Merkmal der IR-Spektren von DODA/ $\text{XW}_{12}\text{O}_{40}$ -LB-Filmen ist der starke Dichroismus außerhalb der Schwingungsebene (Abb. 3). Wenn das elektrische Feld des

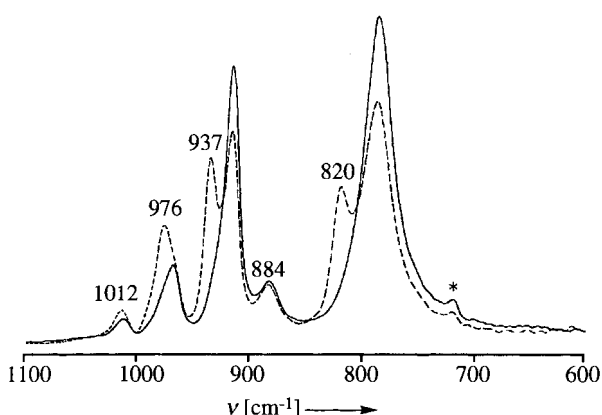


Abb. 3. IR-Spektren eines DODA/ $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ -LB-Films (20 Schichten) auf Zinkselelid. Der Winkel zwischen der Trägerebene und dem elektrischen Feld beträgt entweder 0° (durchgezogene Linie) oder 60° (gestrichelte Linie). Die Absorption ist in willkürlichen Einheiten dargestellt. Das Sternchen markiert eine Bande von CH_2 -Deformationsschwingungen von DODA.

IR-Lichts nicht parallel zur Trägerebene ist, erscheinen, deutlich erkennbar, neue Banden. Demzufolge haben die Keggin-Ionen eine bestimmte Orientierung (und Verzerrung) innerhalb der Multischichten. Dies zeigt, daß sie mit der LB-Technik ausgerichtet werden können. Betrachtet man schließlich den Dichroismus von Banden, die von den Alkylketten stammen, kann der Kippwinkel der DODA-Ketten aller hergestellten LB-Filme auf ca. 30° geschätzt werden.

Röntgen-Aufnahmen von DODA/ $\text{XW}_{12}\text{O}_{40}$ -LB-Filmen enthalten drei oder vier Bragg-Reflexe. Die Zahl der Banden weist darauf hin, daß die lamellare Struktur der LB-Filme gut ausgeprägt ist, und die aus den Daten erchenbare Periodizität 49 \AA unabhängig vom verwendeten Polyanion beträgt. Daraus läßt sich die Dicke der anorganischen Schicht auf ca. 10 \AA abschätzen. Dieser Wert zeigt, daß jede anorganische Schicht aus einer Monoschicht von Polyanionen gebildet wird – das Keggin-Anion hat einen Radius von ca. 5.2 \AA – und nicht aus einer Doppelschicht, die wegen des Y-artigen Transfers auch denkbar wäre.

Die magnetische Suszeptibilität eines LB-Films wurde nach Ablagern auf einem diamagnetischen Substrat bestimmt (siehe Experimentelles). Wie aus dem Einschub in Abbildung 4 hervorgeht, folgt die magnetische Suszeptibilität des DODA/

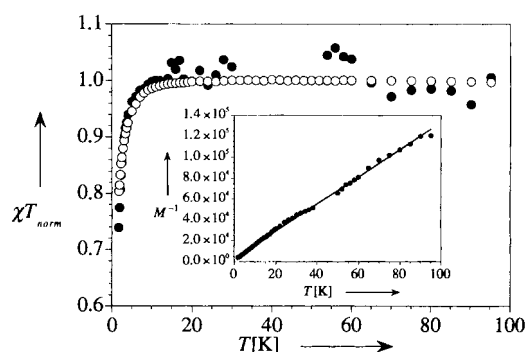


Abb. 4. Abhängigkeit des Produkts χT (normierte Werte) von der Temperatur für $\text{K}_5\text{HCoW}_{12}\text{O}_{40}$ -Pulver (weiße Punkte) und einen DODA/ $\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}$ -LB-Film (schwarze Punkte). Im Einschub ist die reziproke Magnetisierung M^{-1} [emu] des DODA/ $\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}$ -LB-Films über der Temperatur aufgetragen. Alle den LB-Film betreffenden Angaben sind um den Diamagnetismus des Substrats korrigiert, und Punkte um 40 K , die von der Adsorption von Sauerstoff herrühren, wurden entfernt.

$\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}$ -LB-Films dem Curie-Gesetz bis ca. 20 K , wie wegen des Verhaltens von $\text{K}_5\text{H}[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]$ erwartet. Nach solchen Messungen und Vergleichen mit dem Kaliumsalz läßt sich die Menge paramagnetischer Polyanionen abschätzen, die in den LB-Filmen eingeschlossen sind. Beim Vergleich der beiden Werte erhält man ein Verhältnis von DODA-Molekülen und Polyanionen im Film von nahe 5 ± 1 , was der maximalen Ladung des Polyanions in $\text{K}_5\text{H}[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]$ (-6) nahekommt.

Bei niedrigerer Temperatur nimmt die Suszeptibilität dieses Polyanions wegen der Nullfeldaufspaltung von Co^{2+} -Zentren in tetraedrischer Umgebung ab (Abb. 4).^[17] Diesen Ergebnissen zufolge wird das magnetische Verhalten von Polyanionen in LB-Filmen nur schwach (oder gar nicht) von den umgebenden Ladungen der DODA-Moleküle beeinflusst.

Wir haben die Adsorption von Keggin-Ionen auf einer positiv geladenen DODA-Monoschicht und die LB-Technik dazu genutzt, neuartige organisch-anorganische Übergitter herzustellen. Die Polyanionen können unabhängig von der Ladung und dem Heteroatom in Monoschichten angeordnet werden, die Bestandteil gut geordneter LB-Filme sind. Erstmals haben wir Suszeptibilitätsmessungen an diesen Filmen durchgeführt und gezeigt, daß sich das magnetische Verhalten solcher ultradünner Materialien mit einem Magnetometer charakterisieren läßt. Derzeit untersuchen wir den Einfluß der Größe und Form von Polyoxometallaten auf den Aufbau von Multischichten, wobei wir planare (Anderson-Typ) und längliche Anionen (Dawson-Wells-Typ) verwenden. Erste Ergebnisse weisen klar darauf hin, daß die hier beschriebene Methode auf alle Arten von Polyanionen oder von geladenen Clustern ausgedehnt werden kann, was zu neuartigen, lamellar aufgebauten Materialien führt. So darf man erwarten, daß sich mit dem geeigneten Polyoxometallat und Tensid-LB-Filme mit definiertem magnetischem, optischem, elektrochromem oder elektrochemischem Verhalten herstellen lassen.

Experimentelles

Es wurden folgende Heteropolyoxometallate verwendet: $\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ (Aldrich), $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ (Prolabo), $\text{K}_5\text{H}[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]$ und $\text{K}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]$ (beide nach bekannten Vorschriften [18–20] synthetisiert). Dimethyldioctadecylammoniumbromid wurde von Kodak bezogen. Alle gekauften Verbindungen wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Chloroform (HPLC-Reinheit, Prolabo) wurde als Solvens bei der Filmherstellung verwendet, und die Lipidlösungen (ca. 10^{-3} M) wurden bei den Versuchen auf -18°C gehalten, um das Verdampfen des Solvens zu verlangsamen. Die Filme wurden durch vertikales Anheben eines selbst hergestellten LB-Teflonstücks bei Raumtemperatur im trockenen Stickstoffstrom hergestellt. Mit der durch einen Gleichstrommotor bewegten Barriere konnte die Monoschicht schrittweise komprimiert werden.

miert werden. Nach jeder Steigerung des Oberflächendrucks wurde dem System Zeit zur Gleichgewichtseinstellung gegeben. Gewöhnlich wurden Schritte von 2 mN m^{-1} gewählt. Die Subphase war Wasser (Millipore, Q-Qualität) mit einem Widerstand von mehr als $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$. Die Eintauchgeschwindigkeit wurde auf 0.5 cm min^{-1} eingestellt. Die Filme wurden für die Messungen des linearen Dichroismus im Infraroten auf optisch poliertes Calciumfluorid (nötigenfalls mit drei Schichten Behensäure beschichtet) oder Zinkselenid sowie auf optisch poliertes Glas (nötigenfalls mit Dichlordimethylsilan vorbehandelt) für Röntgen-Kleinwinkelstreuexperimente transferiert.

IR-Spektren wurden auf einem FT-IR-750-Nicolet-Spektrometer aufgenommen. Die Messung des linearen Dichroismus im Infraroten wurde durchgeführt, um das gewöhnliche dichroitische Verhältnis $[R = A(i = 60^\circ)/A(i = 0^\circ)]$ mit $A(i) = \text{Absorptionskoeffizient}$, $i = \text{Winkel zwischen der Ebene des LB-Films und dem elektrischen Vektor des IR-Lichts}$ zu berechnen. Das Verhältnis R hängt mit dem Grad der Anisotropie außerhalb der Trägerebene zusammen und ermöglicht die Berechnung des Winkels ϕ zwischen der Senkrechten auf den Träger und dem Dipolmoment einer speziellen Schwingung [21] mit einer Präzision von wenigen Grad. Röntgenbeugungsexperimente (θ - 2θ -Scans) wurden mit einem INEL-Kurvendetektor durchgeführt, der zur Reflexzuordnung an einen IBM-Computer angeschlossen war [22]. Die magnetische Suszeptibilität wurde mit einem SQUID-Magnetometer (Quantum Design MPMS-5) zwischen 2 und 300 K bestimmt. Dafür wurden ca. 300 Schichten auf einer diamagnetischen Mylar-Schicht ($0.075 \times 5 \times 15 \text{ mm}^3$) aufgebracht. In zwei aufeinanderfolgenden Experimenten wurden unter denselben experimentellen Bedingungen (angelegtes Magnetfeld 1 T) nur der Träger und danach der Träger mit dem LB-Film gemessen. Die Differenz liefert die intrinsische magnetische Suszeptibilität des LB-Films. Der experimentelle Fehler der berechneten Suszeptibilität der Multischicht konnte auf ca. 5% oberhalb 10 K, ca. 15% bei 100 K und über 30% bei 300 K geschätzt werden.

Eingegangen am 4. November 1996 [Z 9720]

Stichworte: Dünne Filme · Composite · Magnetische Eigenschaften · Monoschichten · Polyoxometallate

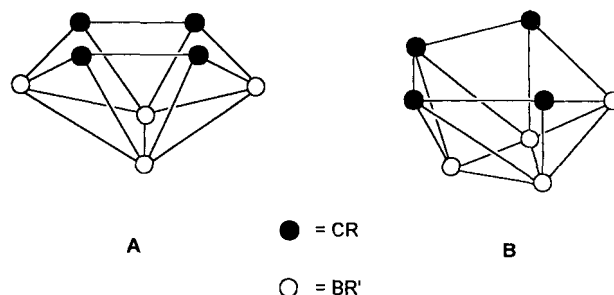
- [1] a) M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, Heidelberg, 1983; b) M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 34; c) *Polyoxometalates: from Platonic Solids to Antiretroviral Activity* (Hrsg.: M. T. Pope, A. Müller), Kluwer, Dordrecht, 1994.
- [2] C. J. Gómez-García, L. Ouahab, C. Giménez-Saiz, S. Triki, E. Coronado, P. Delhaës, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 234; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 223.
- [3] C. J. Gómez-García, C. Giménez-Saiz, S. Triki, E. Coronado, P. Le Magueres, L. Ouahab, L. Ducasse, C. Sourisseau, P. Delhaës, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4139.
- [4] J. R. Galán-Mascarós, C. Giménez-Saiz, S. Triki, C. J. Gómez-García, E. Coronado, L. Ouahab, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1601; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1460.
- [5] E. Coronado, C. J. Gómez-García, *Comments Inorg. Chem.* **1995**, 17, 255.
- [6] T. Shimidzu, A. Ohtani, M. Aiba, K. Honda, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1988**, 84, 3941.
- [7] G. Bidan, E. M. Geniès, M. J. Lapkowski, *Electronal. Chem.* **1988**, 251, 297.
- [8] G. Bidan, E. M. Geniès, M. J. Lapkowski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 533.
- [9] M. Hasik, A. Pron, J. B. Raynor, W. Luzny, *New J. Chem.* **1995**, 19, 1155.
- [10] M. Lapkowski, G. Bidan, M. Fournier, *Synth. Met.* **1991**, 41–43, 407.
- [11] G. Bidan, E. M. Geniès, M. Lapkowski, *Synth. Met.* **1989**, 31, 327.
- [12] M. Lapkowski, G. Bidan, M. Fournier, *Synth. Met.* **1991**, 41–43, 411.
- [13] B. Fabre, G. Bidan, M. Lapkowski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1509.
- [14] Z. Kozarac, R. C. Ahuja, D. Möbius, *Langmuir* **1995**, 11, 568.
- [15] M. Clemente-León, B. Agricole, C. Mingotaud, C. J. Gómez-García, E. Coronado, P. Delhaës, *Langmuir* **1997**, im Druck.
- [16] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck, R. Thouvenot, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 207.
- [17] R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer, 1986.
- [18] V. C. Simmons, Dissertation, Boston University (USA), 1963.
- [19] C. M. Tourné, G. F. Tourné, S. A. Malik, T. J. R. Weakley, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, 32, 3875.
- [20] A. Teze, G. Herve, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1977**, 39, 999.
- [21] M. Vandevyver, A. Barraud, A. Ruauel-Teixier, P. Maillard, C. Gianotti, *J. Colloid Interface Sci.* **1982**, 85, 571.
- [22] E. Dupart, B. Agricole, S. Ravaine, C. Mingotaud, O. Fichet, P. Delhaës, H. Ohnuki, G. Munger, R. M. Leblanc, *Thin Solid Films* **1994**, 243, 575.

Ein neuer Weg zu Tetracarba-nido-octaboranen(8); Struktur eines 6,9-Diferra-5,7,8,10-tetracarba-nido-decaboran(10)-Derivats**

Bernd Wrackmeyer,* Hans-Jörg Schanz und Wolfgang Milius

Professor Wolfgang Beck
zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Grenze zwischen klassischer und nichtklassischer Bindung wird besonders deutlich bei kohlenstoffreichen Carboranen,^[1] z. B. in der Reihe der Gerüste nido-C₄B₂,^[2] nido-C₄B₄^[3] und nido-C₄B₆.^[4a–d] Im allgemeinen bevorzugen die Boratome eine nichtklassische Umgebung mit einer hohen Konnektivität, während die Kohlenstoffatome nach einer niedrigeren Konnektivität, idealerweise mit einer Koordinationszahl 4, streben.^[4b] Für die Gerüste nido-C₄B₂ und nido-C₄B₆ sind Beispiele für Valenzisomere sowohl mit klassischen^[2k–m, 4d–f] als auch mit nichtklassischen Strukturen^[2a–k, 4a–d] bekannt. Versuchen zur Darstellung von Tetracarba-nido-octaboran(8)-Derivaten war nur mäßiger Erfolg beschieden, sowohl im Hinblick auf eine bequeme, einfache Synthese als auch auf gesicherte Molekülstrukturen.^[3] Bis jetzt wurde nur über peralkylierte oder C-alkylierte Verbindungen dieses Typs berichtet.^[3] Jedoch deutet alles auf eine Wahl zwischen den beiden nichtklassischen Strukturen A und B hin, wobei A mit der hexagonal offenen Fläche energetisch bevorzugt scheint.^[1b]



Kürzlich haben wir gezeigt, daß die Hydroborierung von 1-Alkynylsilanen^[5] oder -boranen^[6, 7] unter kontrollierten Bedingungen zu neuen Carboranen führt. Hier berichten wir, daß bei der Reaktion von Bis(diethylboryl)ethin **1** mit „Diethylboran“^[8] in Diethylboran als Lösungsmittel („Hydridbad“) das B-Tetraethyl-tetracarba-nido-octaboran(8) **2** als farblose Flüssigkeit erhalten wird, welche durch fraktionierte Destillation gereinigt werden kann. Wie in Schema 1, Schritt a gezeigt, führt die Hydroborierung von **1** zu 1,1,2,2-Tetrakis(diethylboryl)-ethan **3** und/oder zum 1,1,1,2-Isomer **4**, die unter Et₂BH-katalysierter BET₃-Abspaltung zu fünf- oder sechsgliedrigen Ringen wie **5** oder **6** kondensieren können (Schema 1, Schritt b). Die Reaktion von Bis(trimethylsilyl)ethin mit Et₂BH im Überschuß führt zu analogen Ringsystemen mit Me₃Si- anstelle von Et₂B-Gruppen.^[9] Bei geeigneter Konfiguration können nun die Zwischenstufen **5** und/oder **6** wiederum BET₃ abspalten (Schema 1, Schritt c), wobei polycyclische Verbindungen gebildet werden,

[*] Prof. Dr. B. Wrackmeyer, Dipl.-Chem. H.-J. Schanz, Dr. W. Milius
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität
D-95440 Bayreuth
Telefax: Int. + 921/552157

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.